Passivität und Polarisation des Eisens.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Max Corsepius
aus Königsberg i/Pr.

MÜNCHEN 1886.
Druck von Fr Bickel, Müllerstrasse 43

Passivität und Polarisation des Eisens.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Max Corsepius
aus Königsberg i/Pr.

MÜNCHEN 1886.
Druck von Fr. Bickel, Müllerstrasse 43

DEN MANEN

DES

Prof. v. BEETZ

GEWIDMET.

INHALT.

	Seite
Einleitung	1.
Messung der Potentiale	1.
Die Normalelemente	4.
Das Amalgamieren des Zinks	6.
Die Hülfsmittel für die Beobachtung	7.
Die bisherigen Anschauungen über die Passivität	8.
Die Herstellung des reinen Eisens	9.
(: Zusammenstellung der elektr: Gegenkräfte)	13.
Die Messung der Passivität	13.
(: Zusammenstellung :)	16.
(: Zusammenstellung für Elektrolyteisen)	22.
(: Tabelle für die Wirkung der Kohle :)	24.
ditto	25.
Gesammtergebnisse	26.
Die Polarisation	26.
Ergebnis für Eisen und Stahl (: Anode :)	30.
Zusammenfassung (: Kathode :)	34.
Gesammtergebnisse	38.
Zink	39.

Einleitung.

Die Veränderungen, welche Metalle oder Leiter erster Klasse überhaupt durch Einflüsse auf ihre Oberfläche in Bezug auf ihr galvanisches Verhalten erleiden, haben schon mannigfache Untersuchung erfahren. Während aber bei den hierhergehörigen Erscheinungen der Polarisation oder der Bildung von festen Schichten auf den Metallen die Ursache der Erscheinung ohne Weiteres klar ist, giebt es Eigentümlichkeiten anderer Art, deren Entstehung man nicht so leicht zu übersehen vermag. Besonders merkwürdig sind in dieser Beziehung Erscheinungen, die man am Eisen und neben ihm auch an anderen wenigen Metallen beobachtet; es sind dies die Passivität und die unregelmässige oder positive Polarisation. Hier hat man Thatsachen vor sich, für die man eine Erklärung erst suchen muss, da man die sie hervorrufenden Ursachen nicht ohne Weiteres feststellen kann, während dies z. B. bei der gewöhnlichen Polarisation, bei der Bildung von Gasketten, von negativen Elektroden durch Oberflächenschichten (wie bei den Accumulatoren) der Fall ist. Ueberall ist hier die Oberfläche des festen Leiters verändert.

Beim Eisen ist man geneigt ähnliche Veränderungen anzunehmen, sobald es passiv wird oder anomale Polarisation zeigt, doch nimmt man nicht diese selbst, sondern nur ihre Wirkung wahr. Ich hatte mir nun zur Aufgabe gestellt diese Verhältnisse beim Eisen zu untersuchen und dabei den Einfluss verschiedener gegebener Umstände zu beobachten und will im Folgenden die gefundenen Ergebnisse mitteilen, die vielleicht geeignet sind einiges Licht auf diese Erscheinungen zu werfen.

Bevor ich zur Besprechung meiner Versuche übergehe, sei es mir gestattet einige für die Beurteilung meiner Untersuchungen unerlässliche und wichtige Bemerkungen zu machen. Es sollen diese vor Allem die Methoden der Beobachtung betreffen, da von diesen insbesondere alles abhängt.

Das Erste und Wichtigste ist

Die Messung der Potentiale.

Wie aus Obigem ersichtlich, handelte es sich um Messung von elektromotorischen Kräften. Von den verschiedenen Mitteln, die man hiezu anwenden kann, erschienen diejenigen für meinen Fall unbrauchbar, die auf das Entstehen

eines Stromes begründet sind, weil sie eine Constanz des Potentiales voraussetzen. Vermieden wird dies aber nur in den Methoden der Messung durch Compensation und bei der elektrostatischen Messung, von welchen wieder diese den Vorzug verdient, weil sie am wenigsten die Gefahr einer Beeinflussung der zu messenden Grösse in sich birgt.

Herr Professor von Beetz veranlasste mich, gestützt auf seine durch jahrelange elektrometrische Beobachtung gesammelte Erfahrung, das Mascart'sche Elektrometer zu benutzen, bei dem die Schwefelsäure durch eine Beetz'sche Trockenbatterie geladen wurde. Die mir gerühmte Zuverlässigkeit des Apparates fand ich bestätigt, indem die Ergebnisse mit denen eines Edelmann'schen Instrumentes vollständig übereinstimmten, von dem seinerseits genaue Uebereinstimmung mit der Compensationsmethode nachgewiesen ist. Ferner erhielt ich für dieselben Normalelemente dieselben Werte wie Beetz.

Wegen des Umstandes, dass der Nullpunkt nie ganz constant ist, war es, wie bei jedem Elektrometer, nötig jeden Ausschlag, welchen ein zu messendes Potential lieferte, durch zwei Normalausschläge einzuschliessen.

Da die Schwefelsäure sehr oft erneuert werden musste, habe ich sie versuchsweise durch verdünntes Glycerin ersetzt und zwar mit Erfolg, aber diese Abänderung wegen eines Einwurfes, den Wiedemann in seiner Elektricitätslehre gegen die Glycerindämpfung erhebt, nicht benutzt, um Zweifel an den Messungen auszuschliessen.

Da ich bei meinen Beobachtungen stets dasselbe Normalelement benutzte, so hielt ich es für zweckmässig zur Feststellung der beobachteten Grössen eine Tabelle zu entwerfen. Hierbei sind innerhalb der eintretenden Grenzen zu allen Ausschlägen für das Normalelement von 2 zu 2 Zehntel der Skalenteile (= 2 mm) die Werte in Volt für die Ausschläge 1 bis 9 berechnet. Die Benutzung ergiebt z. B. für den Normalausschlag 66,2 für das zu messende Potential von 123,7 folgende zu vereinigenden Zahlen

16 057
3 212
482
112
---
19 863

also die elektromotorische Kraft = 1,986 Volt. Für Zwischenausschläge z. B. = 68,1 interpoliert man, was für die kleinen Zahlen fortfällt. Ich habe die Tabelle bei der Benutzung, besonders für die geringen Grössen der Polarisation, sehr bequem gefunden.

Zu erwähnen sind an dieser Stelle

Die Normalelemente.

Von den als gut geltenden Normalelementen wird als das zuverlässigste das Normal-Daniell-Element hingestellt, dessen elektr. Kraft sich nach den absoluten

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
63,0	16873	3375	5062	6749	8437	10124	11811	13498	15186
63,2	16819	3364	5046	6728	8410	10091	11773	13455	15137
63,4	16767	3354	5030	6707	8384	10060	11737	13414	15091
63,6	16714	3343	5014	6686	8357	10028	11700	13371	15043
63,8	16662	3333	4999	6665	8332	9998	11664	13330	14997
64,0	16609	3322	4983	6644	8305	9965	11626	13287	14949
64,2	16558	3312	4967	6623	8279	9985	11591	13246	14902
64,4	16506	3301	4952	6602	8253	9904	11554	13205	14855
64,6	16455	3291	4937	6582	8228	9873	11519	13164	14810
64 8	16404	3281	4921	6562	8202	9842	11483	13123	14764
65,0	16354	3271	4906	6542	8177	9812	11448	13083	14719
65,2	16304	3261	4891	6522	8152	9782	11413	13043	14674
65,4	16254	3251	4876	6502	8127	9752	11378	13003	14629
65,6	16204	3241	4861	6482	8102	9722	11343	12963	14584
65,8	16155	3231	4847	6462	8078	9693	11308	12924	14540
66,0	16106	3221	4832	6442	8053	9664	11274	12885	14495
66,2	16057	3212	4817	6423	8028	9634	11240	12846	14451
66,4	16009	3202	4803	6404	8005	9605	11206	12807	14408
66,6	15961	3192	4788	6384	7981	9577	11173	12769	14365
66,8	15913	3183	4774	6365	7957	9548	11139	12730	14322
67,0	15866	3173	4760	6346	7933	9520	11096	12693	14279
67,2	15818	3164	4745	6327	7909	9491	11063	12654	14236
67,4	15772	3154	4732	6308	7886	9464	11030	12618	14195
67,6	15724	3145	4717	6290	7862	9434	10997	12579	14152
67,8	15678	3136	4703	6271	7839	9407	10965	12542	14110
68,0	15632	3126	4690	6253	7816	9379	10942	12506	14069
68,2	15587	3117	4676	6235	7794	9352	10911	12470	14028
68,4	15541	3108	4662	6216	7771	9325	10879	12433	13987
68,6	15496	3099	4649	6198	7748	9298	10847	12397	13946
68,8	15450	3090	4635	6180	7725	9270	10815	12360	13905
69,0	15406	3081	4622	6162	7703	9244	10784	12325	13865
69,2	15361	3072	4608	6144	7681	9217	10753	12289	13825
69,4	15317	3063	4595	6127	7659	9190	10722	12254	13785
69,6	15273	3055	4582	6109	7637	9164	10691	12218	13746
69,8	15229	3046	4569	6092	7615	9137	10660	12183	13706
70,0	15186	3037	4556	6074	7593	9112	10630	12149	13667
70,2	15142	3028	4543	6057	7571	9085	10599	12114	13628
70,4	15100	3020	4530	6040	7550	9060	10570	12080	13590
70,6	15057	3011	4517	6023	7529	9034	10540	12046	13551
70,8	15014	3003	4504	6006	7507	9008	10510	12011	13513
71,0	14970	2994	4491	5988	7485	8982	10479	11976	13473
71,2	14930	2986	4479	5972	7465	8958	10451	11944	13437
71,4	14888	2978	4466	5955	7444	8923	10422	11910	13399
71,6	14847	2969	4454	5939	7423	8908	10393	11878	13362
71,8	14805	2961	4442	5922	7403	8883	10364	11844	13325
72,0	14764	2953	4429	5906	7382	8858	10335	11881	13288

Messungen von Rayleigh und Kittler bei conc. Kupfervitriollösung und Schwefelsäure von 1,076 specifischem Gewicht = 1,175 und nach den Versuchen von Beetz = 1,177 ergiebt; ich habe letzteren Wert angenommen.

Wesentlich ist der Kupfervitriol. Chemisch reines Salz von Otto Perutz in München zeigte nach Auflösen beim Stehen eine Abscheidung von weisslichem Niederschlag eines unbekannten Stoffes (wahrscheinlich basisches Salz) und eine um 0,012 zu kleine elektromotorische Kraft. Der Unterschied verlor sich jedoch bei wiederholtem Umkrystallisieren; Filtrieren beseitigte ihn nicht dauernd.

Ferner ist bekannt, dass verdünnte Kupfervitriollösung zu schwach wirkt, andrerseits darf man nicht frisch concentrierte Lösung anwenden, weil sich sonst, selbst wenn sie auf etwa 16° abgekühlt war und dann auf die zur Beobachtung notwendige Temperatur von 18° erwärmt wird, Salz in Form einer ganz feinen Kruste auf dem Kupfer niederschlägt; hierbei ist aber die Messung unbrauchbar. Ich habe daher Kupferlösung angewendet, welche lange gestanden hatte, wobei nur eine zu starke Abkühlung zu vermeiden war.

Die Schwefelsäure wurde vom specif. Gewicht 1,076 mit Hülfe der Mohr'schen Waage sorgfältig bereitet.

Die Lösungen befanden sich in getrennten Gläsern und wurden durch einen an den Enden capillaren Heber verbunden, wobei ein Uebertritt der Flüssigkeiten vermieden wurde.

Diese Normalelemente habe ich nicht zum Messen sondern nur zur Aichung eines Normaltrockenelementes nach Beetz benutzt, das den Vortheil bietet, dass seine elektromotor: Kraft von der Temperatur unabhängig sein soll; es hat jedoch bei den Messungen constante Temperatur gehabt. Die Wirkung ergab sich anfangs stets = 1,063, ein Wert, den auch Professor von Beetz dafür fand; deshalb habe ich es auch selten verglichen. Später erhielt ich Schwankungen, von denen ich jedoch nicht alle dem Trockenelement zuschrieb, sondern nur dann, wenn ich für dieselben Trockenelemente beim Vergleich dieselben Werte erhielt, die gleichzeitige fremde Messungen dafür ergaben. Es war dies eine willkommene Controle, zumal bei verschiedenen Elektrometern. Eine Verbesserung wurde an den Tabellengrössen durch Hinzufügen der Fehlergrösse der Tausendstel Volt erreicht.

Von Bedeutung nicht nur für die Normalelemente sondern auch für meine Messungen ist das

Amalgamieren des Zinks.

Bei normal amalgamiertem Zink tritt nach Versuchen, die ich darüber gemacht habe, ein Fehler bis zu 0,003 Volt auf. Normales Zink nenne ich dasjenige, welches man durch Benetzen von reinem Zink mit Schwefelsäure und reinem Quecksilber erhält, nachdem man jenes mit Fliesspapier sanft gerieben, bis es nicht mehr stark abfärbt; man muss jedoch vermeiden das Reiben zu

weit zu treiben. Es bezieht sich diese Bemerkung auf Zink in Schwefelsäure, nicht in Zinkvitriol, wo jeder Unterschied durch Localströme aufhören muss. Zink mit überschüssigem Quecksilber amalgamiert ist unbrauchbar, da es Fehler bis zu 0,02 Volt giebt. Ich habe reines Quecksilber und Zink angewendet, obgleich sich ein Unterschied gegen gewöhnliches Material nicht ergab. Die Zinke wurden stets frisch amalgamiert, dann aber in Schwefelsäure belassen, um den Einfluss des Eintauchens, der auch am Zink, wie an anderen Metallen, Unterschiede hervorruft, zu vermeiden.

Nicht nur beim Zink, sondern bei Metallen überhaupt bietet es Schwierigkeiten dar zwei Stücke galvanisch gleich zu machen, z. B. zwei Eisendrähte. Es gelingt dies sehr schwer und fast nie vollkommen. Am hartnäckigsten ist von den von mir angewandten Metalldrähten Zink; Eisen ist etwas besser, Elektrolytkupfer in Kupfervitriol fast ganz gleich. Es war nötig, um möglichst gleichartige Drähte zu erhalten, dieselben mit feinstem Schmirgelpapier zu polieren, in das Elektrolyt einzutauchen, mit Fliesspapier zu reiben und so wiederholt, bis der Unterschied möglichst gering war, was ich am Elektrometer feststellte. Meist bleibt doch ein Unterschied von 0,003 Volt. Am schlimmsten erweist sich Stahl, doch habe ich ihn nach Ablöschen in Wasser auffallend gleich gefunden.

Die Versuche ergaben, dass, wenn man zwei Drähte gleichgemacht hat, dieselben längere Zeit hindurch gleich bleiben, so dass der Vergleichsdraht während einer Versuchsreihe als gleichbleibend betrachtet werden darf.

Was die

Hülfsmittel für die Beobachtung

betrifft, so habe ich für die Normalelemente Hartgummistangen mit Klemmen zum Befestigen der Dräthe benutzt, dieselbe Vorrichtung auch theilweise zu den Polarisationsversuchen; für die Beobachtung des passiven Eisens war dieselbe jedoch nicht zu brauchen, da ich diese Versuche nicht frei im Zimmer, sondern in einem Glasschrank vornahm. In diesem hatte ich eine Einrichtung getroffen, um isoliert eine feste Elektrode und eine vom Fernrohr aus bewegliche in die Flüssigkeit zu senken. Die sehr starken Salpetersäuredämpfe liess ich aus dem Schrank durch eine an der Wasserleitung angebrachte Saugflasche aussaugen. Ausser den Leitungen für den Anschluss an's Elektrometer führte auch eine solche für eine Polarisationskette, die dann im Schrank aufgestellt wurde, zu einem Contakt in der Nähe des Fernrohrs.

Die durch einen Schnurlauf dirigirte bewegliche Elektrode konnte durch Befestigen der Schnur über der Flüssigkeit festgehalten werden.

Der Anschluss ans Elektrometer erfolgte durch blanke Drähte, deren einer mit dem Erdschluss (Gasleitung) und deren anderer mit dem Elektrometerschlüssel in Verbindung stand, welcher ebenfalls dem Fernrohr nahe war.

Durch diese Anordnung erreichte ich, dass ich den zu prüfenden, z. B. zu

passivierenden Draht während der Beobachtung durchs Fernrohr in die darunter stehende Flüssigkeit einsenken oder aus ihr heben, darin bewegen konnte etc. Der Polarisationsstrom liess sich in gleicher Weise während der Beobachtung schliessen, Umstände, die von Wichtigkeit waren.

Das Normaltrockenelement hatte einen nie geänderten festen Platz an einem Stativ der oben angeführten Art und stand mit einer es umgebenden Filzbekleidung sicher und gegen Erschütterungen geschützt auf einem Holzklotz auf.

Das Elektrometer umgab ich zur Abhaltung des Zuges mit Papptafeln.

Diese Andeutungen mögen zur Beurteilung genügen, unter welchen Umständen ich meine Beobachtungen angestellt habe. Ich bespreche daher Dasjenige, was auf den ersten Teil meiner Untersuchungen Bezug hat.

Die bisherigen Anschauungen über die Passivität.

Die Erscheinung der Passivität, wie sie Schönbein definiert, ist am Eisen bekannt; was jedoch die bisherigen Anschauungen darüber betrifft, so muss ich darüber einige Worte sagen. Eine Erklärung hat Faraday im Jahre 1837 veröffentlicht (Phil. Magazine), indem er eine nur elektrisch wahrnehmbare Oxydschicht als Ursache annahm. Andere Anschauungen wurden in Folge einiger Versuche von Schönbein von Anderen entwickelt, indem man z. B. wie Mousson (Pogg. Ann. 39) dem NO_2 die Fähigkeit zuschrieb diesen Zustand des Eisens hervorzurufen. Erst Beetz (Pogg. Ann. 63. 67:) ist im Jahre 1844 zu der Anschauung Faradays zurückgekehrt, die seitdem die allgemein anerkannte ist. Er wies nach, dass alle stark oxydierenden Substanzen die Eigenschaft besitzen Eisen passiv zu machen, also nicht nur Salpetersäure, sondern auch Chlorsäure und Jodsäure; dasselbe gilt von Chromsäure und Uebermangansäure. Alle zeigen, wie ich selbst es erprobt habe, die Passivierungsfähigkeit. Ebenso zeigte Beetz, dass das in der Salpetersäure enthaltenen NO_2 die Bildung der Passivität nicht befördert, sondern im Gegenteil verhindern kann. Dass auch bei Polarisation in Sauerstoffsalzen, säuren und Alkalien, Eisen als Anode stark negativ wird und Sauerstoff entwickelt, unterstützt diese Annahme wesentlich, ebenso, dass angelassenes Eisen passiv ist.

In allen Fällen nimmt man einen bestimmten indifferenten Zustand des Eisens an, weil es eben nicht angegriffen wird von Stoffen, die sonst auflösend wirken sollten. Demgemäss muss man auch erwarten, dass unter dieser Voraussetzung die galvanische Wirkung des passiven Eisens in derselben Flüssigkeit unabhängig von der Entstehungsweise sein müsste, d. h. dass z. B. angelassenes Eisen in Salpetersäure ebenso negativ wäre, wie unangelassenes, und dass es keinen Einfluss hätte, ob das Eisen Schmiedeeisen oder Stahl ist. Ebenso müsste, da sich ja Eisen in Salpetersäure, in der es passiv wird, nicht verändert, selbst wenn es lange darin bleibt, die elektrische Wirksamkeit immer

dieselbe sein, vorausgesetzt, dass die äusseren Umstände, wie Oberflächenbeschaffenheit, Concentration der Säure und Anderes gleich sind.

Das ist nun, wie meine Untersuchungen in dieser Hinsicht gezeigt haben, nicht der Fall, wie ich zum Verständnis meiner Erörterungen gleich vorwegnehmen will; und gerade, weil ich Unterschiede vermutete und beobachten konnte, nahm ich mir vor die verschiedenen Bedingungen entsprechende galvanische Wirksamkeit festzustellen und dabei die wahrscheinlichsten Gründe zu finden, aus denen die Qualität verschiedener Eisenarten verschiedene Ergebnisse liefern könnte.

Was nun also die Abänderung in der Qualität des Eisens betrifft, so habe ich eine der möglichen schon erwähnt, die Passivität an blankem und an angelassenem Eisen. Da man ferner einen Unterschied in dem Grade der Fähigkeit passiv zu werden beim Schmiedeeisen und Stahl wahrnimmt, indem dieser viel leichter passiv wird, so liegt es nahe auch diese beiden zu vergleichen, wobei man wieder Rücksicht auf den im Kohlenstoffgehalt begründeten Unterschied nehmen und den Einfluss dieses Inhaltes festzustellen versuchen kann. Durch diesen Gesichtspunkt bietet sich wieder die neue Richtung für die Versuche auch solches Eisen zu untersuchen, das gar keinen Kohlenstoff enthält.

Genaue Messungen der galvanischen Wirksamkeit des passiven Eisens sind nicht gemacht. Nur die elektromotorische Kraft des gebräuchlichen Eisenelementes ist bestimmt Eine solche Bestimmung ist in der Zeitschrift für angewandte Elektricitätslehre Band III Nr. 4 enthalten und dient dort zum Vergleich eines Calland'schen mit dem Uelsmann'schen Element, das anstatt des gewöhn. lichen Eisens, Siliciumeisen enthält. Hieraus ergiebt sich, dass die elektromot. Kraft des Eisenelementes ungefähr der des Grove- oder Bunsenelementes gleichkommt.

Da es sich bei der Feststellung des Einflusses der Eisensorte hauptsächlich darum handeln muss zu erforschen, ob die Passivierungsfähigkeit eine Eigenschaft des Eisens an sich ist, um dann durch Vergleich der Wirkung des Eisens an sich und der des verunreinigten Metalles einen Schluss auf die Art der Wirkung einer fremden Beimischung im Eisen ziehen zu können, so ist es klar, dass mir besonders daran gelegen sein musste reines Eisen herzustellen.

Hierzu bietet die Elektrolyse die willkommene Möglichkeit; mindestens sieht man ein, dass man dadurch kohlenstofffreies Eisen erhalten kann. Da jedoch die Elektrolyse der Eisensalze grosse Schwierigkeiten bietet, so muss ich diesen wichtigen Teil meiner Aufgabe näher besprechen.

Die Herstellung reinen Eisens.

Welche Lösungen sich zur Elektrolyse zum Zwecke der Eisengewinnung benutzen lassen, ist wenig bekannt, noch weniger, welche näheren Umstände erforderlich sind bezüglich Concentration, Spannung und Stromdichte. Während es gerade wünschenswert wäre Salze des Eisens anzuwenden, welche dieses

nur an ein Säureradikal gebunden enthalten, ist es bekannt, dass gerade diese sich nicht dazu eignen, ein Grund, weshalb in der Technik die Böttger'sche Lösung ausschliesslich angewendet wird. Es gelingt zwar auch aus anderen, einfachen Lösungen Eisen zu gewinnen, doch bedarf dies grosser Vorsicht und war ich darauf angewiesen dabei durch Probieren die günstigen Verhältnisse herauszufinden. Es gelang mir dann aus mehreren Lösungen teilweise sehr schönes Eisen zu gewinnen.

Eisenchloridlösung lieferte bei Anwendung eines Meidinger-Elementes und Widerstandeinschaltung von 150 Siemens brauchbaren Niederschlag. Als Anode diente hierbei, um die Lösung unverändert zu erhalten, ein spiralförmiger Eisendraht, als Kathode ein Stahl- oder Kupferdraht. Hierbei bemerkte ich zuerst, dass das Bad nicht unverändert blieb, sondern seine gelbe Farbe in eine bläulich schimmernde, ziemlich wasserhelle änderte unter Abscheidung von gelbem Niederschlag. Ich schliesse auf ein Uebergehen des Chlorids in Chlorür. Da Eisenchlorür Professor von Beetz brauchbare Niederschläge von Eisen geliefert hatte, benutzte ich dieses.

Als Anode diente wieder Eisen, als Kathode dünngewalztes Blei, das ich mir in der nötigen Stärke herstellte. Die Anode stellte ich in eine Thonzelle, die Kathoden, deren ich eine oder bis drei verwandte, bog ich an einen kreisförmigen Messingdraht, der das als Zersetzungsgefäss dienende Glas am oberen Rande umgab. Nach mehreren Tagen erhielt ich ziemlich dicke Platten, die ich dann vorsichtig am Rande durchschleifen und vom Blei loslösen konnte. Diese Platten wurden dann geschliffen. Das Eisen war weiss und glatt.

Die besten Resultate erhielt ich, wenn ich die Anode mit stärkerer, die Kathode mit schwächerer Lösung umgab. Auch hier veränderte sich aber die Lösung; es setzten sich hydrierte Oxyde ab. Dies trat mehr oder weniger bei allen Lösungen ein. So auch beim Eisenalaun.

Da ich diesen zuerst nicht käuflich erhielt, so habe ich mir selbst solchen vom Eisenvitriol ausgehend dargestellt. Das erzeugte neutrale Eisensulfat löste ich mit selbsthergestelltem Ammoniumsulfat zusammen auf.

Aus dem hellgelblichen Bade erhielt ich mit einem Meidinger sehr schönes Eisen, das teilweise Nickelglanz zeigte. Die Abscheidung von Niederschlägen war gering; dieselben waren Eisenhydroxyduloxyd, nach der grünlichen Farbe zu urteilen.

Später benutzte ich käuflichen Alaun; derselbe lieferte jedoch viel dunkelgrünen Schlamm, der wieder neugebildet wurde, wenn die Lösung filtrirt war. Ich erhielt ähnlich aussehendes Eisen, wie aus meinem Präparat; dasselbe war aber sehr porös und zeigte viele feine, siebartige Löcher. Sowohl mein Alaun als der von Buchner gelieferte entfärbten sich.

Reiner Eisenvitriol gab mit einem Meidinger ohne Widerstand nur auf der Rückseite der Kathode brauchbares Eisen, doch auch auf der Vorderseite bei Einschaltung von 20 Siemens.

Ich erwähne, dass ich nie auf der ersten Platte aus irgend einer Lösung

gutes Eisen erhalten habe, zuweilen erst auf der vierten oder fünften. Auch schied sich bei unzweckmässiger Anordnung eine dunkle feste Masse ab.

Um Eisen aus einer Verbindung zu gewinnen, in der es als Säureradikal auftritt, habe ich in eine Lösung von Kaliumhydroxyd als Anode Eisen, als Kathode Platin gestellt und den Strom von ein bis zwei Bunsen oder zwei Meidingern hindurch geschickt. Anfangs bildete sich eisensaures Kali, die rötliche Färbung verschwand aber bald, und selbst nach Wochen erhielt ich nur wenig Eisen, das aber sehr glatt war.

Kaliumeisencyamür gab gar kein Eisen, auch mit fünf bis sechs Meidingern hintereinander.

Ein Zusatz von Citronensäure zu Eisenvitriollösung gab einen dunklen Niederschlag auf der Kathode, der kein Eisen war. Die hellgrüne Lösung wurde dabei undurchsichtig dunkel, wohl infolge Auflösung von Eisen an der Anode.

Citronensaures Eisen mit Englisch Rot hergestellt wurde ebenfalls schwärzlich und gab kein Eisen; doch begann eine Abscheidung bei Anwendung einer Platinanode. Ich erhielt jedoch bei längerer Elektrolyse auch daraus keine Eisenplatten, sondern eine salzartige Masse.

Herr Assistent Dr. Blümke war so freundlich mir von ihm dargestelltes Eisen zu geben, das er aus schwefelsaurem Eisenammonium erhalten hatte. Da dies besondere Eigenschaften zeigte, versuchte ich selbst die Darstellung, doch erhielt ich auf dieselbe Weise mit fünf Meidingern ein ganz anderes Produkt, ebenso mit einem Element. Das Eisen des Dr. Blümke war biegsam und liess sich schneiden, was bei keinem anderen Elektrolyteisen gelingt; doch soll dasselbe nur in einem einzigen Falle aus unbekannten Gründen so ausgefallen sein. Aus einer Mischung von Eisenvitriol und Ammoniumsulfat erhielt ich ähnliches Eisen, wie aus dem gekauften Doppelsalz.

Die Böttger'sche Lösung (: Pogg. Ann. 67 :) lieferte mit fünf Meidingern und Diaphragma gutes, festes Eisen unter Auftreten von lebhaftem Ammoniakgeruch an der Kathode, der anzeigte, dass auch die NH_3 Gruppe ausgeschieden wurde. Für eine zweite Platte war die Lösung unbrauchbar.

Zur Aenderung der Bäder durch die Elektrolyse bemerke ich, dass die Versuche darauf hinweisen, dass Eisensalze ähnlicher Zusammensetzung, welche sich nur durch die Anzahl der Atome oder Atomgruppen im Molekül unterscheiden, wechselseitig in einander übergehen, wie folgende Beispiele zeigen.

Eine selbst bei starker Verdünnung intensiv gelbe Lösung von Chlorid entfärbt sich durch schwachen Strom, geht also wahrscheinlich in Eisenchlorür über (: spec. Gewicht 1,033 :). Umgekehrt bemerkte ich an Chlorür die entgegengesetzte Umfärbung.

Die chamois gefärbten Eisenalaunlösungen färbten sich bei der Elektrolyse grünlich. Das specif. Gewicht meiner Lösung betrug nacher 1,087 Grüne, nicht ganz concentrierte Eisenammoniumsulfatlösung wurde bei Anwendung von fünf Meidingern braun und hatte gleiche Farbe und specif. Gewicht (= 1,125) wie concentrierte Alaunlösung. Hieraus kann man schliessen, dass die Ab-

scheidung des Hydroxydes den Alaun in Eisenammoniumsulfat überführt. Ein schwacher Strom zersetzt in diesem Salz nur das Eisensalz ohne Abscheidung von Ammoniak, ein starker scheidet auch solches aus und löst an seiner Stelle Eisen, so dass die Lösung sich wie Alaun verhält.

Aus dem Umstande, dass das benutzte Eisen sich unter regelmässigem Verlauf der Elektrolyse abgeschieden hat, folgt im Verein mit der sich später ergebenden Gleichheit der elektrischen Gegenkräfte, dass dasselbe rein war mit Ausnahme desjenigen, welches unter Ammoniakabscheidung gewonnen wurde, wie das aus Böttger-Lösung.

Um die zur Eisengewinnung günstigen Bedingungen anzugeben, habe ich das Elektrodenpotential gemessen und die zugehörige Kathodenoberfläche, ebenso die elektromot. Kraft der Meidinger, ihren Widerstand und den der Zellen, sowie das Leitungsvermögen der Elektrolyte. Die elektromot. Kraft der Elemente war im Betriebe 1,03 Volt. Den Widerstand fand ich für Elemente mit Kupfer-Cylinder = 3,33 Siemens, mit Spirale = 5,4.

Den Widerstand der Zellen stellte ich nach der Kohlrausch'schen Methode fest. Die Leistungsfähigkeiten waren

1) verändertes Chlorid (s = 1,033) k = 43,8
2) mein Alaun (: s = 1,087 :) k = 61,3
3) neues Chlorür k = 52,0

Ausserdem fand ich die Widerstandskapacität eines Glases mit Schwefelsäure = 0,62 Siemens.

Durch diesen Vergleich und directe Messungen sowie Berechnung aus Querschnitten unter gleichzeitiger Heranziehung der Werte von Klein (: Ann. d. Ph. u. Chem. 1886 :) erhielt ich die wahrscheinlichsten Werte für den Widerstand.

Da nun, wenn E die el. Kraft der Batterie, e die Gegenkraft der Zersetzungszelle, w der Widerstand der Batterie nebst Zuleitung, w_2 der Widerstand der Zelle, p das gemessene Potential ist, die Beziehung besteht

$$e = p. \left(1 + \frac{w_2}{w_1}\right) - E \frac{w_2}{w_1}.$$

so kann man e berechnen. Ebenso ergiebt sich daraus die bei Veränderung der Kathodenoberfläche notwendige Aenderung des Widerstandes; diese muss dann umgekehrt proportional jener sein.

Ich führe nun die zur Beurteilung des elektrolytischen Verlaufes dienenden Zahlen an. Die zusammengehörigen Potentiale p und Oberflächen o waren:

	I	II	III	IV	V	VI
	$FeCl_2$	$FeCl_2$	$FeSO_4$	$\{(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_4\}$		KOH
	(1 Meid)	(2 Meid)	(1 Meid)	(1 Meid)	(1 Meid)	(2 Meid)
O = qcm	14,82	15	4,5	13,2	13,92	4,8
p = Volt	0,641	1,217	0,853	0,607	0,559	1,775
	0,640	1,240	0,833			

Hieraus erhält man folgende Werte für e, die sich mit Berücksichtigung der Widerstände w_1 und w_2 ergeben:

	I	III	IV	V	VI
w_1 = Siemens	3,3	5,4	3,3	3,3	6,7
w_2 = „	4,5	21	4,1	3,9	1,8
$\frac{w_2}{w_1}$ = —	1,36	4,0	1,24	1,18	3,7
e = Volt	0,11	0,08	0,08	0,06	0,72

Man sieht aus diesen allerdings nur als nahezu richtig geltenden Werten von e, dass der Prozess in den Eisenlösungen regelrecht verlaufen ist; besonders der Umstand, das die Werte für e in III und IV gut übereinstimmen, ergiebt, dass das gewonnene Eisen rein war, da die elektromotorische Gegenkraft für $FeSO_4$ und Alaun sich gleich ergeben muss, wenn nur das Eisensalz in diesem zersetzt wird, vorausgesetzt, dass man in der Lösung das Eisen- und das Ammoniumsalz nur gemischt annimmt, was für genügend verdünnte Lösungen gerechtfertigt ist (s. d. cit. Abhandl. von Klein:), KOH hat für e wegen der starken Gasentwickelung einen sehr hohen Wert gegeben.

Nachdem ich nun die Bedingungen auseinandergesetzt, unter denen ich brauchbares Eisen erhielt, gehe ich zu den damit angestellten Messungen über.

Die Messung der Passivität.

Wie schon aus den früheren Bemerkungen hervorgeht, wollte ich die elektromotorische Veränderung des Eisens durch Eintauchen in Salpetersäure untersuchen; da nun, wie der oben angeführte Vergleich des Calland- und des Uelsmann-Elementes zeigt, die elektromotorische Kraft bei Concentration der Salpetersäure erst schnell, dann immer langsamer zunimmt, so durfte ich hoffen bei starker Concentration einen Wert der elektrischen Wirksamkeit zu erhalten, der durch etwaige weitere Verstärkung der Säure nicht mehr wesentlich gesteigert werden könnte.

Zunächst wandte ich Säure vom sp. Gew. = 1,397 an, welche chemisch rein und wasserhell war, und begann mit gewöhnlichem Schmiedeeisen, Eisendraht, der am Ende halbkugelig gemacht und auf's sorgfältigste poliert wurde. Die Drahtstücke wurden vor dem Versuch mit Schwefelsäure abgerieben, am beweglichen Elektrodenhalter befestigt und beim Versuch in die Säure eingesenkt.

Zum Vergleich wandte ich, um zunächst die Aenderung durch Passivierung im Verhältnis zu sich selbst zu beurteilen, Eisendrähte derselben Art an, deren Gleichheit controliert werden konnte. Diese tauchten in Normalschwefelsäure, während jene in eine kleine Thonzelle mit der Salpetersäure eingesenkt wurden. Die Säuren wurden vor jedem Versuch erneuert.

Es zeigte sich, dass sofort beim Eintauchen das Eisen passiv wird, was sich durch den plötzlichen Ausschlag zu erkennen giebt. Die Stärke der Potentialdifferenz war etwa 1,3, unterlag aber trotz sorgfältiger Ausführung der Versuche ziemlichen Schwankungen. Da ich aus diesem Grunde einen Einfluss

der Temperatur vermutete so habe ich diese gemessen und abgeändert. Hierbei liess sich jedoch ein solcher Einfluss nicht erkennen. Die Schwankungen der elektromotorischen Kraft müssen also, wie ich jetzt urteilen kann, an der Ungleichheit des Eisens gelegen haben. Aus diesem Grunde habe ich das Vergleichseisen später durch Normalzink ersetzt. Vorher erwähne ich die im Vergleich mit Eisen erhaltenen Werte, und zwar habe ich blankes, angelassenes Eisen und Stahl beobachtet.

Für blankes Eisen erhielt ich folgende Werte (HNO_3 = 1,397 spec. Gew.)

1,322
1,306
1,301 (17,7°)

1,289 (17,7°) 1,299 (17,3°) 1,289 (17,1°) 1,295 (16,9°)
1,288 (18,7°) 1,286 (19°) 1,281 (19,3°) 1,284 (19,4°)
1,314 (14,7°) 1,310 (16,1°) 1,308 (16,8°) 1,308 (17,3°)
1,300 (17,5°) 1,300 (17,5°)
1,312 (15,3°) 1,300 (16,2°) 1,310 (16,8°)
1,302 (17,4°) 1,298 (17,4°)

bei niedrigerer Temperatur

1,292 (11,5°) 1,283 (11,8°) 1,273 (11,9°)
1,253 (12,1°) 1,253 (12,1°)
1,312 (10,8°) 1,318
1,328 (11,2°) 1,318 (12,2°)
1,325 (11,3°)
1,312 (11,6°)
1,328 (11°) 1,313
1,323 (11°) 1,313 (11,5°)
1,315 (11,1°)

Sehr niedrige Temperatur

1,328 (3,0°) 1,330 (4,7°) 1,315 (4,3°)
1,328 (2,7°) 1,316 (4,1°) 1,331 (3,7°)
1,315 (2,4°) 1,319 (3,7°) 1,327 (3,3°)
1,315 1,320 (3,0°)

Wie erwähnt, zeigt sich die Temperatur ohne Einfluss.

Das Abnehmen der elektromotor. Kraft rührt, wie ich später bespreche, hauptsächlich vom Eintauchen der positiven Elektrode in die Schwefelsäure her. Das Maximum ist etwa 1,330, doch sinkt das Potential selbst auf 1,253.

Stahl in Form von Stricknadeln, die fein poliert wurden, ergab:

a) Stahl in Salpetersäure gegen Stahl in Normalschwefelsäure

1,170 mit Heber 1,178
1,140 (10,8°)
1,133 gereinigt { 1,250 / 1,231 / 1,224 } (10,5°)

1,252	(12,3°)	1,242	(13,2°)	1,236	(14,2°)
1,234	(12,6°)	1,233	(13,5°)	1,229	
1,238	(13,0°)				
1,247	(15°)	1,229	(16° C)		
1,242	(15,2°)	1,223			
1,247	(15,5°)				
1,244					

b. Stahl in Salpetersäure gegen Eisen in Schwefelsäure.

1,277		1,260	(11,7°)
1,270	(10,8°)	1,257	
1,272			
1,267			

Es zeigt sich beim Stahl, dass er nicht so stark wirkt, wie Eisen, und dass dies nicht am Vergleichsstahl lag, zeigen die Versuche b). Zur Controle dieses Umstandes führte ich nach diesen Versuchen noch andere wieder mit Eisen aus und fand wieder die früheren Werte bis zu 1,33. Stahl also ergibt gegen Stahl im Maximum 1,251, im Durchschnitt 1,245, gegen Eisen 1,273 ziemlich gleichbleibend.

Da nun zuweilen das Eisen aktiv wurde, so wandte ich späterhin nicht mehr dieselbe, sondern stärkere Säure an, welche als chem. purissimum stark rauchend und von gelber Farbe von O. Perutz geliefert wurde (: spec. Gew. = 1,488 :). Diese ergab aber für Eisen fast dieselbe elektromot. Kraft wie die frühere Säure, so dass die Verstärkung der Säure keinen wesentlichen Einfluss gehabt hat.

Nun verglich ich auch angelassenen Eisendraht, um den Einfluss der Oxydschicht auf die Stärke der Passivität zu untersuchen und fand (HNO_3 = 1,448)

a,	1,312	(16,5°)		1,329	(16,7°)
	1,330			1,325	
b,	1,242			1,254	(14,3°)
	1,252	(14°)		1,255	
	1,259				
	1,257				

a, ergiebt Uebereinstimmung mit gewöhnlichem, blankem Eisen, b, schwächere Werte.

Um nun etwaige Einflüsse des Eisens in Schwefelsäure auf die Genauigkeit der Messung zu entfernen, habe ich später mit Normalzink verglichen. Daraus ergibt sich aber, dass die wesentlichen Erscheinungen sich schon an diesen Versuchen erkennen lassen.

Hierhin gehört auch die Erscheinung, dass angelassenes Eisen in Bezug auf die Passivität in zwei Modificationen auftritt. Zur Uebersicht stelle ich die Ergebnisse der bisher erwähnten Versuche zusammen.

	Gegen Eisen			Gegen Stahl	
	Maxim.	Minim.	Durchschnitt	Maxim.	Durchschnitt
Eisen blank	1,330		1,324		
Stahl blank			1,273	1,251	1,245
Eisen angel.	1,326	1,255			

Das Ergebnis ist: Angelassenes Eisen wirkt wie blankes oder um 0,08 Volt schwächer, Stahl um 0,05 Volt schwächer als Eisen.

Nachdem ich nun festgestellt habe, dass Unterschiede bestehen und ungefähr welche, teile ich die Vergleiche mit Normalzink mit. Aus diesen wird sich ergeben, dass die Passivität auch bei demselben Typus von Eisen nicht absolut constant ist, sondern Schwankungen unterliegt.

Für blanken Eisendraht in HNO_3 (= 1,488) erhielt ich

I) a, mit Heber 1,960 1,955
1,949 1,949 (14° C.)
1,952 1,949

b, ohne Heber 1,926 (14°) 1,930 1,945
1,955 1,963 1,942 (14,6°)

II) 1,920 1,903
1,916 (14,3°) 1,898
1,916 1,912 (16,1°)

III) 1,982 (17,1°) IV) 1,978 (13,1°) V) 2,025
1,974 (17,4°) 1,994 } 2,023 (13,8°)
1,963 (17,8°) 2,003 }
2,009

VI) 2,001 (HNO_3 = 1,492)
2,055
2,047 }
1,912 }
1,904

Dass hier die Schwankungen vom Eisen und nicht vom Zink herrühren folgt daraus, dass Zink höchstens Fehler bis zu 0,006 Volt und im Allgemeinen von 0,003 zulässt. Folglich hat das Eisen trotz gleicher Behandlung nicht immer gleich gewirkt.

Während die Werte I) ziemlich constant unter sich sind, zeigt II) eine um etwa 0,04 Volt kleinere elektromotorische Kraft, III) eine um 0,02 grössere. Ferner zeigten sich bei der Beobachtung IV) und VI) Sprünge in der Grösse

des Ausschlages, welche sich während derselben Messung plötzlich änderte, in IV) und 0,01 aufwärts, in VI) um 0,04 abwärts.

Für angelassenes Eisen erhielt ich

I)	1,857	II)	1,881 (14,1°)	III)	1,961
	1,857		1,881		1,960 (14,6°)
	1,853		1,878		1,953
	1,852				1,954
	1,862				1,954 (15,0°)

IV) a, 1,869
1,859 (13,2°)
1,879
1,861 (13,5°)

b, dasselbe neu angelassen
1,949
1,951
1,949
1,949

V) (HNO_3 = 1,492) 1,943
1,962 (12,5°)
1,973
1,925
1,900
1,859 } (12,8°)
1,912 }

Hier zeigt sich der früher beobachtete Umstand, dass zwei Hauptgrenzen bestehen, 1,86 und 1,95, obgleich alle Drähte frisch angelassen waren; nur bei IV) a, war ein Draht vom Tage vorher benutzt, derselbe ergab nach erneutem Anlassen den Wert b. Der letzte Wert in V, ging durch Ziehen an der Schnur, also Bewegen der Elektrode hervor.

Endlich wurde Stahl, wieder Stricknadeln, untersucht; derselbe ergab die grösste Regelmässigkeit, wie die folgenden Zahlen zeigen:

I)	1,875 (11,0°)	II)	1,877	III)	a, 1,859
	1,873		1,869 (10,7°)		1,863
	1,867		1,847		1,861
	1,848		1,841		b, neu geputzt
	1,855		1,840		1,849
			1,828 }		1,859
			1,840 }		
					1,861
IV)	1,857 (17°)				1,863
	1,836 (17,2°)				1,867 (13,5°)

Der letzte Wert in II ist hier ebenfalls durch Bewegen der Elektrode hervorgegangen.

Diese Beobachtungen zeigen wieder wie früher, dass Stahl schwächer wirkt als Eisen; nur angelassenes ist ihm zuweilen gleich.

Da es nun merkwürdig erscheint, dass Stahl, wenn er leichter passiv wird als Eisen, doch nicht stärker wirkt als jenes, sondern im Gegenteil schwächer

und da jene Eigenschaft, unter Anderen von Schönbein und Beetz, dem höheren Kohlenstoffgehalt zugeschrieben wird, es weiter auch keinen wesentlichen Unterschied zwischen beiden giebt, so stellte ich, um aus der Wirkung des Kohlenstoffs an sich auf die Art seines Einflusses auf die Passivität zu schliessen, Versuche mit solchem in Gestalt eines Kohlenstäbchens in Salpetersäure an, so dass ein Bunsen-Element entsteht. Weil nun nach früheren Messungen Bunsen- und Groveelement gleich wirken und, wie sich zeigt, stärker als passives Eisen, so habe ich auch eine solche Messung mit Platindraht ausgeführt, um damit Betrachtungen über den Grund der verschiedenen Wirksamkeit des passiven Eisens zu unterstützen.

I) Bunsen	2,095	(HNO_3 = 1,488)
	2,087	
	2,073	(11,4°)
	2,085	
II) Grove	2,118	
	2,096	
	2,085	(10,8°)
	2,073	

Hiernach gehe ich zu den sehr wichtigen Messungen am reinen Eisen über, wichtig deshalb, weil es scheinen könnte, als sei die Passivität des Eisens Folge allein des Kohlenstoffgehaltes, entsprechend, wie Schönbein (Pogg. Ann. 41) die Strombildung beeinflussend für das Passivwerden hinstellt; denn Kohlenstoff wirkt stärker als passives Eisen, und Stahl wird leichter passiv; allerdings erklärt sich damit nicht die geringe Wirksamkeit des Stahles.

Das Elektrolyteisen nun wurde in Gestalt kleiner Plättchen verwandt, die vorsichtig geschliffen, vor der Benutzung mit einer neuen Zahnbürste gebürstet und theilweise in Schwefelsäure gebeizt wurden.

Das Hauptergebnis war, dass Passivität eine Eigenschaft allein des Eisens an sich ist, indem sämmtliches Elektrolyteisen passiv wird.

Die Stärke der Negativität war folgende.

Eisen aus Chlorid.

I)	1,740	1,739	II)	1,709	1,711	(13°)	
	1,758	1,743		1,711	1,732		
	1,758	(12,8°)		1,708	1,755	(13,6°)	
				1,710	1,754		
				1,710			

Eisen aus Chlorür.

I) a,	1,702	b, abgewischt		II)	1,812	(17,3°)	1,807	(17,0°)
	1,641	1,775			1,840		1,844	
		1,763	(12°)		1,841	(17,5°)	1,840	
							1,844	(17,1°)
III)	1,880			IV) geglüht	1,913			
	1,883	(16°)			1,927	(15°)		
					1,928			

V) 1,816 1,825
1,776 1,847 (12°)
1,808 (13,8°) 1,834
1,781 868

Der niedrige Wert in I erklärt sich daraus, dass hiebei etwas Blei am Eisen hängen geblieben war; den hohen Wert in IV schreibe ich dem Glühen zu aus Gründen, die sich später ergeben. Sämmtliches Eisen war auf beiden Seiten geschliffen.

Eisen aus $FeSO_4$

I) 1,772 (15,8°) 1,754 II) 1,761 (17,8°)
1,793 (16,8°) 1,757 (17°) 1,762 (18,7°)
1,788 (17,3°) 1,771 (17,2°) 1,794 (17,0°)
1,807 (17,8°)
1,812 (18,1°)

III) 1,783 (13,0) IV) 1,782 V) 1,796
1,789 1,798 (13,7°) 1,803 (11,4°)
1,793 1,800

Das Eisen in I und II war gar nicht geschliffen, da es dünn und brüchig war; es war auf der Kathodenrückseite mit einem Meidinger erhalten; das Eisen in III bis V war nur auf der Bleiseite geschliffen und mit einem Meidinger und 20 Siemens erhalten.

Aus gekauftem Eisenalaun:

I) 1,786 (14,4°) II) 1,857 (16°) 1,835 (13°)
1,799 (14,6°) 1,852 1,846
1,771 (14,7°) 1,845 1,844
1,784

III) 1,795 (14°) IV) 1,756
1,793 1,760
1,766

Das Eisen war ungeschliffen.

Aus Eisenalaun, meinem Fabrikat.

I) 1,695 (13,3°) II) 1,728 (16°) 1,775 gebeizt:
1,710 (13,8°) 1,770 1,774 1,803 (15°)
1,698 (14,1°) 1,780 1,810
1,696 (14,3°) 1,781

III) 1,742 (12°) 1,732 früheres IV) 1,785 (12,1°)
1,745 1,747 1,779 1,794
1,744 1,780

Diese Platten waren nur auf der Rückseite geschliffen.

Eisen des Herrn Dr. Blümke.

I) 1,985 (12°) 1,983 geputzt 1,964 (12,3°)
1,985 1,985 1,950
1,951 (11,9°)

II)	1,953	III)	1,942	IV)	2,006
	1,950 (13,1°)		1,924 (15°)		1,997 (13°)
	1,950				2,013
					2,011
					2,007
V)	1,966	VI)	1,985		
	1,990 (13,7°)		1,967 (13,3°)		
	1,999	VII)	1,909		
	1,987		1,955		
			1,949 (13,0°)		

Bei I) benutzte ich das Eisen unbehandelt, später gebeizt.

Eisen aus Ammonium-Eisensulfat von mir hergestellt:

I)	1,749	II)	1,753
	1,762 (14°)		1,798
	1,765		1,792 (13,6°)

I) war aus nicht ganz concentrierter Lösung mit 1 Meidinger,
II) aus der besprochenen braun gewordenen mit 5 Meid: erhalten.

Das Eisen war uneben und nicht geschliffen, aber glatt und glänzend.

Aus einem Gemisch von $FeSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ mit 1 Meid.

I)	1,778	II)	1,743	1,718
	1,793 (12,1°)		1,760	1,726
	1,799		1,762 (14,5°)	1,747 (14,4°)
			1,763	1,752

Das Eisen hatte dasselbe Aussehen wie das vorige. Das Ammoniumsulfat war mein Präparat.

Aus Böttger'scher Lösung:

1,967
1,977 (14,7°)

Das Eisen war aus conc. Lösung mit Diaphragma und 5 Meid: erhalten unter starker Abscheidung von NH_3.

Auch das mit Eisen in KOH bedeckte Platin habe ich untersucht und teile die Werte mit, obgleich es keinem Zweifel unterliegt, dass das Platin hier entschieden hat, weil das Eisen nicht genügend cohärent blieb

I)	2,124	II)	2,013
	2,171		2,032

Die beobachteten Werte von passivem Elektrolyteisen zeigen nun Folgendes:

Das Eisen wird stets und momentan passiv; die Stärke der Passivität liegt bei dem als rein anzusehenden Eisen unter der für Schmiedeeisen erhaltenen. Sie hängt bei jenem von der Beschaffenheit der Oberfläche wesentlich ab, kann aber bei gleichartiger Oberfläche für das verschiedenste Eisen gleich ausfallen. Dies zeigt folgende Versuchsreihe, welche unter gleichartigster Be-

handlung an einem Tage für möglichst viele Sorten angestellt ist. Es sind dies die Versuche

Eisenchlorür V)$_1$, $FeSO_4$ IV), gekaufter Eisenalaun III), eigener IV).

Hier geben die Mittel Dasselbe, nämlich der Reihe nach

1,795 1,793 1,794 1,789

Beim letzten war jedoch der erste Wert kleiner ausgefallen; lasse ich diesen fort, so erhalte ich die Zahlen

1,795 1,793 1,794 1,794

Hiermit wird die Richtigkeit obiger Behauptung über die gleiche Wirkung dargelegt. Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit lässt sich im einzelnen Falle jedoch nicht genau verfolgen.

Bei dem Eisen zeigt sich ferner, dass die elektromotorische Kraft nach dem Eintauchen wächst, jedoch nicht immer bis zu demselben Maximum. Dies kann ebenfalls nur von geringen Oberflächenverschiedenheiten herrühren.

Dass gerade das Eisen des Herrn Dr. Blümke und das aus Böttger-Lösung erhaltene, und nur diese, hohe Werte ergeben haben, die wesentlich über den übrigen liegen, findet seine Erklärung darin, dass sie unter Abscheidung von Ammoniak erhalten sind, wenigstens bestimmt das letzte Eisen; während nach den bei der Erörterung der Elektrolyse gegebenen Erklärungen dasjenige, welches ich aus Eisenammoniumsulfat oder dem entsprechenden Gemische erhielt, nicht unter Abscheidung von Ammoniak gewonnen ist. Man ist also berechtigt, jene Wirkung als Folge eines Ammoniumgehaltes anzusehn.

Von dem Eisen aus Chlorid, das sehr niedrige Werte gegeben hat, bemerke ich, dass wie beim ersten Versuch mit Chlorüreisen etwas Blei daran hängen geblieben war.

Verwende ich von den gefundenen Werten die Zahlen vor und nach den auftretenden Sprüngen einzeln, so erhalte ich folgende Mittelwerte:

Chlorid: I) 1,748 II) 1,710 1,747
Chlorür: II) 1,840 1,843 III) 1,881 V) 1,795 1,835
$FeSO_4$: I) 1,784 1,761 II) 1,761 1,804 III) 1,788
IV) 1,793 V) 1,799

Gekaufter Alaun

I) 1,785 II) 1,851 1,842 III) 1,794 IV) 1,761

Mein Alaun

I) 1,700 II) 1,777 1,775 III) 1,742 IV) 1,785
gebeizt: 1,806 1,780 1,794

Eisenammoniumsulfat (: Dr. Blümke :)

I) 1,985 II) 1,951 III) 1,942 IV) 2,007
1,955
V) 1,985 VI) 1,976 VII) 1,909
1,952

Mein Eisenammoniumsulfat:

I) 1,749 II) 1,753
1,763 1,795

Gemisch

I) 1,778 II) 1,743 1,718
1,796 1,762 ansteigend auf
1,752

Böttger'sche Lösung

1,967
1,977

Die folgende Tabelle enthält nicht weitere Mittelwerte aus den vorigen, sondern die Maxima und Minima nebst den für den Vergleich massgebenden Zahlen für gebeiztes Eisen.

	Minimum	Maximum	Werte für gebeiztes Eisen
Chlorür	1,776	1,881	1,795
$FeSO_4$	1,761	1,804	1,793
Gek. Alaun	1,761	1,851	1,794
Mein Alaun	1,700	1,806	1,794
Mein Eisen-Amm.-Sulfat	1,718	1,796	1,795
Eisen-Amm.-Sulfat des Dr. Blümke	1,909	2,007	1,950
Böttger	1,967	1,977	1,972

Man sieht aus dieser Zusammenstellung vor Allem, dass die Schwankungen in der Stärke der Negativität beträchtlich sind, indem die Minima, welche während der Beobachtungen eintraten, von den grössten Werten um etwa 0,08 Volt verschieden sind. Andrerseits zeigt sich aber, wie dies die letzte Columne ergiebt, bei gleicher Behandlung des Eisens durch Bürsten und Beizen eine auffallende Uebereinstimmung für die verschiedenen Eisensorten. Endlich aber, das Gesagte gilt für das als rein geltende Eisen, liefert das unter hoher Spannung mit Ammoniakabscheidung gewonnene Eisen höhere Werte und zwar dieselben wie Schmiedeeisen.

Vergleichen wir nun die Wirksamkeit des reinen und des Schmiedeeisens, so finden wir: Das reine Eisen wird zwar auch plötzlich passiv wie Schmiedeeisen, doch nie so stark und bei ihm wächst die Negativität vom Eintauchen

an in höherem Grade, als bei jenem, aber sehr unregelmässig; diese Unregelmässigkeit kann offenbar nur durch geringe Oberflächenunterschiede bedingt sein, da vollkommen gleiche Behandlung Gleichheit der Negativität bewirkt.

Da nun Kohle an sich stärker als Schmiedeeisen, Schmiedeeisen aber stärker als reines Eisen wirkt, scheint der Kohlenstoffgehalt des gewöhnlichen Eisens, wie früher angedeutet, eine Rolle zu spielen, indem man, wie Beetz und Andere, annimmt, dass zwischen Kohlen- und Eisenteilchen Ströme entstehen, welche die Oxydation des Eisens zu befördern streben. Bei Oxydation tritt aber, wie Beetz gezeigt hat, Passivität ein, und nimmt man mit ihm nach Faraday als Grund derselben das Vorhandensein einer Oxydschicht an — eine Ansicht, die alle bei meinen Versuchen auftretenden Erscheinungen zu erklären gestattet — so wird die Verstärkung der Oxydation eine Erhöhung der Wirkung bedingen können.

Es fragt sich demnach, wie Eisen, also reines, wirkt, wenn es vor dem Eintauchen in Salpetersäure künstlich direkt oxydiert ist. Hierbei haben sich folgende Werte ergeben:

Eisen aus $FeSO_4$:

1,833
1,987 (12,5°)
1,974
1,934

aus Chlorür:

I) 1,935
1,959 (13,5°)

II) 2,002
2,013
2,020 (13,7°)
2,055

aus gekauftem Alaun:

1,985
2,035 (14°)
2,043

aus eigenem Präparat (Alaun):

2,020
2,016 (12,6°)
2,017

2,006
2,018

für Dr. Blümke's Eisen:

2,013
2,011
2,010

Hier führe ich auch die aus $FeSO_4$ und Citronensäure erhaltene Hydroxydmasse an, welche nur zeigt, dass auch eine solche sich negativ verhält. Dieselbe war am nächsten Tage in Staub zerfallen (Eisenhydroxyd) und gab:

1,871
1,879
1,788
1,790

Da nun die obigen für oxydiertes Eisen erhaltenen Zahlen übereinstimmend eine hohe Negativität zeigen, so wird dadurch bewiesen, dass eine Verstärkung der Oxydation eine Erhöhung bewirken und demnach unter Annahme von Lokalströmen der Kohlenstoffgehalt des Schmiedeeisens seine stärkere Wirkung gegen reines bedingen kann. Dies ergiebt übersichtlicher folgende Zusammenstellung:

	$FeSO_4$	Chlorür	Gek. Alaun	Eigener Alaun	Dr. Blümke
Eisen gebeizt	1,793	1,795	1,794	1,794	1,950
Angel. Eisen. Minimum	1,833	1,935	1,985	2,006	2,010
Angel. Eisen. Maximum	1,987	2,055	2,043	2,020	2,013
Kohle	2,085				
(:Platin:)	2,093				
Schmiedeeisen	ca. 1,960				

Der hier angeführte Wert für Schmiedeeisen ist derjenige, um welchen die beobachteten Ausschläge schwanken; der niedrigste Wert war 1,898, der höchste 2,055, also solche Werte, die jedenfalls zwischen dem für gebeiztes reines Eisen und dem für Kohle liegen. Der Grund für diese Schwankung liegt nach meiner Ansicht in den Localströmen zu den Kohleteilchen und darin, dass die Passivität, wie sich aus allen Beobachtungen ergiebt, kein so bestimmter Zustand des Eisens ist wie etwa die Negativität der Kohle oder des Platins; diese beiden sind fast gleich.

Dass das passive Eisen nicht ebenso stark negativ ist wie Kohle und Platin, darf nicht wundern, da die Vorstellung der elektromotorischen Kraft ein Gleichsein aller in demselben Elektrolyt nicht angegriffener Leiter nicht erfordert, und wenn man auch die an diesen negativen Elektroden auftretende Spannung als in den chemischen Wärmetönungen begründet ansehen muss, so ist doch

erstens noch nicht ohne Weiteres zu behaupten, dass alle in jenen begründete potentielle Energie in die besondere Form der kinetischen eines elektrischen Stromes übergeht, und zweitens braucht man das Vorhandensein einer Spannung, eines Strebens nach Vereinigung, selbst bei den unangreifbarsten Elektroden nicht auszuschliessen. Aus jener Betrachtung folgt, dass verschiedene Elektroden, also Kohle, Platin oder passives Eisen, aus derselben potentiellen Gesammtenergie des Elektrolyts eine verschiedene elektromotorische Kraft entwickeln können; aus dieser, dass durch eine Verschiedenheit der Molekular-Oberflächenspannung eine verschiedene Wirkung verschiedener Elektroden bewirkt werden kann.

Mag man nun nach dem früheren einen Grund für die stärkere Wirkung des Schmiedeeisens in Localströmen finden, so bedarf doch der früher angeführte Umstand, dass Stahl, der mehr als das Doppelte des Kohlenstoffgehaltes besitzt, viel schwächer als Schmiedeeisen wirkt, noch der Erklärung. Die Werte sind:

Kohle	Schmiedeeisen	Stahl	Elektrolyt-Eisen
2,085	ca 1,960	1,862	1,795

Auffallend ist dabei, dass die Werte für Stahl sehr constant sind, während die für Schmiedeeisen schwanken.

Die Verschiedenheit von Eisen und Stahl beleuchtet aber folgender Umstand. Bei der Elektrolyse wandte ich als Anode teils Stabeisen, teils Stahl an. Nun hatten die angefressenen Stäbe sehr verschiedenes Aussehen. Eisen sah faserig wie verkohltes Holz aus, die Kohle bröckelte in Gestalt poröser Streifen ab. Stahl war glänzend, und zwar rührte der Glanz von einer dichten Schicht Kohle her, die sich mit einem Messer abkratzen liess, stark färbte und sich hierdurch als Graphit erwies, da derselbe durch seine Adhäsionsfähigkeit charakterisiert ist. Hier haben wir also schon einen Unterschied in der Art, wie der C in Eisen oder Stahl enthalten ist. Hierzu kommt noch, dass auch die anderen physikalischen Eigenschaften des Stahls, besonders die permanente Magnetisierbarkeit einen Unterschied im Gebundensein des Kohlenstoffs gegen Eisen wahrscheinlich machen. Wir können also sagen, die Verschiedenheit des Stahls und Eisens, welche in dem Kohlenstoffgehalt begründet ist, hat einen Einfluss auf die Passivität, und zwar zeigt sich Stahl, wie sonst auch, bei dieser viel typischer als Eisen.

Was nun den Zustand der Passivität an sich betrifft, so veranlassen alle angeführten Erscheinungen dazu die Annahme Faradays aufrecht zu erhalten, welche seit den Untersuchungen von Beetz die allgemein anerkannte ist, dass wirklich eine oberflächliche Oxydation vorhanden sei; mindestens steht dieselbe mit nichts in Widerspruch, und es spricht zu ihren Gunsten, dass vorhergehende künstliche Oxydation die Wirkung wesentlich verstärkt, und dass sie die verschiedene Wirkung eines und desselben Eisens und besonders die Sprünge erklärt. Die höhere Wirkung lässt sich nämlich einer höheren Oxydation zuschreiben. Unter diese Oxydstufen brauchen wir jedoch, entsprechend den

grossen Spannungsdifferenzen, nicht nur die drei bekannten des Eisens einzubegreifen, sondern können auch höhere annehmen, welche, obgleich sonst nicht beständig, den besonderen Umständen ihr Vorhandensein verdanken. Sprünge in den Werten der Negativität erklären sich durch Uebergehen einer Oxyd-Stufe in die andere.

Lasse ich nun die sich als wahrscheinlich ergebenden Hypothesen ausser Acht, so bleiben folgende thatsächlichen Erscheinungen übrig, welche sich aus den gesammten bisherigen Beobachtungen ergeben:

1) Die zur Elektrolyse des Eisens gebrauchten Elektrolyte verändern sich. Die Veränderung kann die Reinheit des Eisens beeinflussen.
2) Die Art der Amalgamation des Zinks ist von Einfluss auf die galvanische Wirkung.
3) Die Passivität des Eisens tritt plötzlich ein.
4) Schmiedeeisen ist negativer als Stahl.
5) Angelassenes Eisen tritt in Bezug auf die Passivität in zwei Modificationen auf.
6) Es treten plötzliche Aenderungen der Negativität ein.
7) Kohle ist stärker negativ als passives Eisen.
8) Das bei regelmässigem Verlauf elektrolytisch gewonnene Eisen wird passiv, doch schwächer als Schmiedeeisen. Passivität ist eine Eigenschaft des Eisens an sich.
9) Unter Ammoniakabscheidung gewonnenes Eisen ist ebenso negativ wie Schmiedeeisen.
10) Kohlenstoffgehalt beeinflusst die Passivität.
11) Der Kohlenstoff ist in Stahl und Eisen in verschiedener Weise enthalten.

Nachdem ich nun im Vorigen durch meine Versuche die Erscheinung der Passivität am Eisen beleuchtet habe, gehe ich zu den offenbar schwierigeren Eigenschaften des Eisens über, welche ich nun erörtern will.

Die Polarisationserscheinungen am Eisen.

Bei diesen Beobachtungen, welche sich ihrem Wesen nach den vorigen eng anschliessen und mit ihnen im Zusammenhang stehen, hatte ich Folgendes zu berücksichtigen.

Alle Beobachter[1*]), welche sich mit dieser Sache beschäftigt haben, haben gefunden, dass Eisen als Anode in sauerstoffhaltigen Elektrolyten stark negativ werden kann, weshalb man in Analogie mit den besprochenen Erscheinungen auch hier das Eisen passiv nannte. Massgebend war die Sauerstoffentwickelung an der Eisenanode. Dieses ist die Haupterscheinung.

Nun treten aber noch andere Eigentümlichkeiten auf. So sagt Schönbein in seinen Erörterungen (: Pogg. Ann. 38 :), dass das Eisen, welches als Anode

[1*]) Eine Ausnahme macht Tait. Er fand selbst nach Polarisation mit 4 Grove Null (: 1869 :)

passiv geworden sei, negativ bleibe, auch nach Oeffnung der Kette. Später (: Pogg. Ann. 39 :) sagt Mousson das Gegenteil. Dies liegt wohl daran, dass dort das Verhalten in Kalilauge gemeint, hier aber von der Polarisation in Schwefelsäure die Rede ist.

Weiter hat Beetz nachgewiesen, dass die Polarisation beim Eisen in Schwefelsäure wechselnd in ihr Gegenteil umschlagen, dass also das Eisen anomale Polarisation zeigen kann, wie dies Dubois-Reymond am gewöhnlichen Zink beobachtet hat.

Ich nahm mir vor die Polarisation messend zu verfolgen und so ihren Verlauf festzustellen, was bis dahin nicht geschehen war, und zwar, weil sich dies nach früheren Methoden nicht ausführen liess. Hierbei musste ich aber die einzelnen Elektroden gesondert beobachten, weil ich gerade für jede Erscheinung feststellen wollte, ob Anode oder Kathode sie hervorruft.

Bei einigen Versuchen stellte sich nun heraus, dass selbst mit dem Elektrometer die Polarisationen sich schlecht messen lassen, weil sie sehr schnell verschwinden. Ein willkommenes Hülfsmittel bot deshalb die Fuchs'sche Methode, einmal weil man mit ihrer Hülfe die Elektroden einzeln und während Stromschlusses beobachten kann, und dann, weil gerade der, wie sich zeigte, entscheidende Augenblick, nämlich der des Stromschlusses oder der Oeffnung, sich auf diese Weise sehr bequem überwachen lässt. Ermöglicht wurde diese Beobachtung nur durch die Leichtigkeit und Schnelligkeit mit der sich das Mascart'sche Elektrometer einstellt, ein Umstand, der das Edelmann'sche Instrument wegen seiner Schwerfälligkeit für diesen Teil meiner Beobachtungen unbrauchbar gemacht hätte.

Aus praktischen Gründen wandte ich die Fuchs'sche Methode weder in ihrer ursprünglichen, noch in der von Beetz abgeänderten Form an; zwischen Versuchs- und Vergleichselektroden schaltete ich Capillarheber ein, die mit derselben Flüssigkeit wie die Zersetzungszelle und das Vergleichsgläschen gefüllt wurden. Da die Heber einen enormen Widerstand repräsentiren, so war die Gefahr von Neben-Strömen vermieden. Als Vergleichselektrode wählte ich einen ebensolchen Draht wie die Polarisationselektrode und machte beide, wie früher erörtert, gleich, eine zwar umständliche Arbeit, die aber einige Gewähr dafür lieferte, dass alles Eisen in gleichem Zustande der Untersuchung unterworfen wurde, während bei der sehr viel bequemeren Anwendung von Normalzink in Zinkvitriol eine solche Beurteilung des Zustandes unmöglich gewesen wäre, und der Eisendraht auch ohne Veränderung schon einen bedeutenden Ausschlag geliefert hätte. Dass ich den Strom schliessen und öffnen konnte, während ich beobachtete, erwähnte ich bereits. Als Zersetzungszelle wählte ich anfangs zwei durch einen mit Pergamentpapier verschlossenen Heber verbundene Gläschen, bald aber wegen des zu hohen Widerstandes ein Kohlrausch'sches Widerstandsglas grössten Formates, bei dem die Stromdichte hinreichend gross war.

Bei diesen Messungen hatte ich den Vorteil für die Beobachtung kleiner

Grössen bis zu 0,05 Volt, dass ich nicht, wie sonst, jede Beobachtung durch zwei Normalausschläge einzuschliessen brauchte; ich gebe auch kleinste Grössen nur bis zu Tausendsteln Volt der abgelesenen Grösseneinheit an, welche bei so kleinen Grössen absolut genau zu beobachten ist.

Die Zubereitung der Drähte und Anordnung der Versuche habe ich oben besprochen.

Der Einfachheit wegen stelle ich die Grössen erst für die Eisenanoden zusammen.

Zuerst teile ich mit, welche Erscheinung sich an den Anoden überhaupt darbot, und nehme hierbei Bezug auf die Rubriken der folgenden Mitteilungen. In der ersten Columne steht die Angabe, wie sich der Versuchsstab zum Vergleichsstab vorher verhielt; denn ganz gleich waren beide selten; in der zweiten Reihe, wie stark negativ sich das Eisen polarisierte ohne passiv zu werden; denn, da ich das Eisen stets beobachtete, nachdem es schon (: kurze Zeit :) eingetaucht war, so wurde es meist nicht passiv, sondern löste sich auf, wobei es sich negativ polarisierte; das lag am doch noch verhältnismässig grossen Widerstande der Zersetzungszelle, und gewöhnlich erst bei starker Verkleinerung der Oberfläche wurde das Eisen passiv. Die folgenden Grössen beziehen sich auf das Eisen nach Stromöffnung, auf das passive und endlich unter „Ruck“ auf folgende Erscheinung. Wurde das Eisen einem Strome ausgesetzt, so gab es einen negativen Ausschlag am Elektrometer, der die unter „nicht passiv“ stehende Grösse hatte; wurde es passiv, so wuchs von den dort angegebenen Werten an die Negativität weiter, aber schneller als bis dahin; bei den in der letzten Columne stehenden Werten erfolgte ein bedeutender Sprung in der Polarisation, der sich im Elektrometer als Ruck bemerkbar machte. War das Eisen passiv, so hörte an der Kathode jede Gasentwickelung auf. Betreffs der Werte erwähne ich, dass sie auf Zahlen reduciert sind, die sich für den Versuchsdraht im Vergleich mit sich selbst ergaben.

Die Werte sind bei Anwendung von Normalschwefelsäure und einem gewöhnlichen Grove:

vorher	nicht passiv	offen	passiv	Ruck
neg. 0,007	0,217 > 0,183			
	best. 0,185 neg.	0,005 pos.		
		= 0.		
abgerieben (neue Schwef.)				
0,011 neg.	0,238 > 0,253 neg.			
		0,011 pos.		
neue Anode:				
0,000	0,203 neg.			
	0,211			
	0,191	0,028 pos.	1,791 neg.	0,536 neg.
		0,028 pos.		0,444 neg.

vorher nicht passiv offen passiv Ruck
kleinere Oberfläche:
0,017 pos. 0,535 neg.
1,825 neg.
0,008 neg.
Alter Draht
0,011 neg. nach kurzem Schluss
0,032 neg.
nach längerem Schluss
0,000
kleinere Oberfläche 0,612 neg.
1,823
0,027 > = 0
neg.
Neuer Draht
0,000 > 0,894 ⩗ 0,856 neg.
> = 0 0,590 neg.
1,814 neg.
0,009 pos.
> 0,875 ⩗ 0,856 0,608 neg.
1,829 neg.
0,019 pos.
1,808 neg.
⩗ 0,829 neg.
0,030 pos.
länger offen 0,023 pos.

Zur Erklärung füge ich noch hinzu, dass bedeutet: > abnehmend von, < anwachsend zu, ⩗ einen Ruck.

In derselben Weise gemessen führe ich eine Stahlanode an (: Stricknadel :):

vorher passiv Ruck
0,021 neg. 1,36 neg. 0,534 neg.
1,680 neg.

Wandte ich statt eines Grove 1 Grove + 1 Daniell an, so erhielt ich

vorher nicht passiv offen passiv
0,022 pos. 0,238 neg. 2,30 neg.
0,011 neg.

1 Grove und 200 Siemens Widerstand
0,154 neg.
0,160 —
0,022 neg.
0,129 neg.
bei 2 Grove und 200 S.
0,140 neg. >
> 0,131 neg.
0,022 neg.

Für eine ausgeglühte Stahlanode mit 1 Grove

vorher	nicht passiv	passiv	offen	offen nach kurzem Schluss
= 0.				0,011 neg.
	Σ 0,284 neg.			
	0,269 neg.		0,059 neg.	vor dem Passivwerden
			0,049 —	
			0,019 —	nach Abwischen
		Σ 1,783 neg.		
			0,011 pos. >	nach dem Passivwerden.
			> 0,003 pos.	

Mit 2 Grove

		2,211 neg.		
		2,195 —		
			0,005 <	neg.
			< 0,016	

Das Zeichen Σ bedeutet: Mittel aus einer Reihe von Werten.

Fasse ich die Ergebnisse zusammen, so sieht man: Eine Eisenanode polarisiert sich in Schwefelsäure entweder wie jede Elektrode, und zwar bei 1 Grove etwa = 0,233 negativ, oder sie wird passiv und = 1,814 negativ, vorausgesetzt, dass man nicht Widerstand einschaltet. Nach Oeffnung der Kette zeigt das Eisen ein sofortiges Abfallen der Negativität; das Sinken geht bei 0,9 Volt langsamer, und bei 0,84 Volt erfolgt ein plötzliches Verschwinden der Wirkung, Alles geht ziemlich schnell. Der Rest, der dann noch bleibt, zeigt das Eisen schwach positiv oder negativ, oder es ist unpolarisiert.

Dem Passivwerden geht eine allmäliche Steigerung voraus, bei 0,55 erfolgt der Ruck. Die Passivität tritt bei kleiner Oberfläche leichter ein als bei grosser, aber mit derselben Stärke.

Stahl polarisiert sich in gewöhnlicher Weise stärker als Eisen bis zu 0,28 Volt; die Passivität ist jedoch schwächer als beim Eisen, bei grösserer elektromotorischer Kraft der Säule erhielt ich aber etwa 2,2 Volt.

Offen zeigte der Stahl meist noch Negativität, besonders wenn er nicht passiv geworden war.

Einschaltung von Widerstand verringert die gewöhnliche Polarisation.

Um auch zu untersuchen, wie sich eine reine Eisenanode verhält, habe ich dieselbe in Schwefelsäure (: mit 2 oder 3 Grove :) polarisiert. In diesem Falle wandte ich amalgamiertes Zink zum Vergleich an, um zugleich eine bessere Controle für das Eisen nach der Passivität zu haben, die übrigens mit einem Grove nicht eintrat; allerdings erschwerten die oben angeführten Gründe die Beobachtung. Ich erhielt folgende Werte für Eisen aus Eisenchlorür.

2 Grove

vorher	Strom	offen
0,621 neg.	1,052 } neg.	
	1,024 } schwankend	0,003 pos.
		0,002 neg.

Dasselbe gefeilt und mit drei gewöhnlichen Grove.

vorher	Strom	offen
0,621 neg.	1,068 } neg.	0,018 } pos.
	1,078 }	0,018 }

Da das Eisen sich hierbei auflöste, senkte ich es mit Strom ein und erhielt mit 3 Grove:

bei 1,373 neg. Ruck, dann

mit Strom	offen
2,508 } neg.	0,012 neg.
2,502 }	

Ferner habe ich in Schwefelsäure Eisen aus Böttger'scher Lösung polarisiert. Dies gab mit einem Grove, das ich mit der zur Passivierung benutzten starken Salpetersäure füllte, (elektr. Kraft = 2)

Strom	offen
0,126 neg.	0,005 neg.
0,013 neg.	
0,109 neg.	
= 0,0	
0,034 neg.	0,007 pos.

Elektrolyteisen wird also auch passiv, doch ist zu bemerken, dass, da hierbei die Oberfläche bedeutend grösser war als bei Draht, erst bei Verkleinerung derselben Passivität eintrat. Beim Böttger'schen Eisen war noch von keiner beständigen Passivität die Rede, es hatte den Anschein von Pulsationen, wie sie von den bisherigen Beobachtern der Passivität untersucht sind. Daher senkte ich nur die Kante ein und erhielt:

Strom	offen
0,402 }	
0,360 } neg.	
0,346 }	
	< neg. >
	> pos. 0,016

Mit Strom eingesenkt

0,456 neg.

0,653 < 0,697 < 0,785 < 0,801 neg.

offen 0,028 pos.

Dennoch war in beiden Fällen noch keine Passivität eingetreten, und das Eisen löste sich.

Tauchte ich nur eine kleine Spitze ein, so erhielt ich

Strom	offen
1,818 neg.	
Dasselbe	
< 0,735 < > 0,668 neg.	
	0,033 pos.

Es zeigt sich, dass das Böttger'sche Eisen, allerdings wohl in Folge der geringen Spannung, schwer passiv wurde. Jedenfalls zeigt es im Grunde dieselbe Erscheinung wie reines und wie gewöhnliches Eisen.

Nach der Passivierung ist, wie sich aus dem Beobachteten ergiebt, keine Eisenanode wesentlich positiv.

Die Wirkung einer Eisenanode (: Schmiedeeisen :) in Kalilauge unterscheidet sich wesentlich von dem Bisherigen. Hier fand weder ein Ruck, noch ein schnelles Anwachsen statt, sondern die Negativität stieg von Null langsam an, um bei Oeffnung ebenso langsam zu sinken. Dabei erhielt ich folgende Werte (KOH vom spec. Gew. = 1,063):

Strom	offen
0,973 neg.	
0,863	
0,724	
	0,198 neg.
	0,149 —
0,848	
0,828	
	0,378 neg.
	0,195 (nach Bewegung)

Hier bleibt ein merklicher Rückstand der Negativität nach der Stromöffnung; gleich nach Strom erhielt ich sogar

0,8 > > > nach Herausnehmen verstärkt,
dann > > > 0,1 > >
0,049
abgewischt = 0

Zur Positivität nach Stromöffnung war nicht die geringste Neigung vorhanden. Ich halte den Draht gar nicht für passiv, sondern gewöhnlich polarisiert; erst wenn er, wie bekannt, bei höherer Spannung Sauerstoff entwickelt, (: wie dies Schönbein und And. voraussetzen :) halte ich ihn für passiv. D. h. die gewöhnliche Polarisation ist in KOH viel stärker möglich als in H_2SO_4 und die Neigung zur Passivität ist durch eine höhere Spannung bedingt.

Nun will ich den Zustand nach der Passivierung hervorheben. Beetz fand einen „der Passivität beraubten" gegen einen polierten Draht stark positiv. Meine Versuche zeigten dies nicht, dagegen habe ich Folgendes beobachtet.

Rieb ich den letzten Draht mit Schmirgelpapier, so gab er beim Eintauchen

0,145 pos.

wischte ich ihn hierauf mit Fliesspapier ab,

0,072 pos.

> 0,062 — etc. > >

Er zeigte also nach dem Abreiben bedeutende Positivität, die aber beim Abreiben mit der Kalilauge auf Null herabsank.

Um nun zu sehen, ob dies dem polarisierten Stab eigentümlich sei, rieb ich den Vergleichsstab und erhielt für ihn

0,191 pos.

< 0,139 — etc. > >

Also auch er zeigte nach Abreiben dieselbe abnehmende Positivität; diese ist also nicht dem polarisierten Eisen eigentümlich, sondern sie tritt bei jedem beliebigen ein und ist nur die Eigenschaft, welche durch die Versuche über „ungleichzeitiges Eintauchen“ bekannt geworden ist.

Bevor ich hieran anknüpfend weiter gehe, fasse ich das Gesagte zusammen: „Die Passivität ist keine Polarisation im gewöhnlichen Sinne;“ denn

1) Diese ist beim Eisen auch vorhanden,
2) Keine gewöhnliche Polarisation tritt ruckweise ein,
3) Die Stromdichte ist von wesentlichstem Einfluss.

Hieraus folgt, dass man die durch Polarisation hervorgerufene Passivität mit der in HNO_3 auf die gemeinsame Ursache zurückführt, wenn man in beiden Fällen, wie Beetz, dieselbe Art Oxydation annimmt und dabei den verschiedenen Grad der Wirksamkeit dem verschiedenen Grade der Oxydation zuschreibt.

Ueber die anormale Polarisation hat uns das Bisherige noch gar keinen Aufschluss gegeben; denn erstens zeigt sich die Anode unbeteiligt, zweitens tritt die von Beetz hervorgehobene Positivität eines der Passivität beraubten Eisendrahtes bei jedem Eisendraht nach dem von Beetz angewandten Abreiben ein. Dennoch erhielt ich bei meinen Versuchen mit dem Galvanometer ohne Spiegelablesung nach der Methode von Beetz die anomale Polarisation immer und sehr deutlich, während nach den besprochenen Beobachtungen die Anode nur etwa 0,015 Volt positiv wird.

Die Frage löst sich bei der Untersuchung der Kathode. Die Beobachtung war wie bei der Anode; auch hier muss ich mehrere Fälle unterscheiden: den Zustand vorher; den, während die Anode nicht passiv war; während sie passiv war; nach Stromöffnung.

Eisenkathode in Schwefelsäure ein Grove

vorher	nicht passiv	passiv	offen
			Schwingungen
0,009 pos.	0,318 pos.		0,148 > 0,029 neg.
	< 0,342 —		0,033 — 0,037 —
	0,322 —		< 0,153 > 0,048

vorher	nicht passiv	passiv	offen Schwingungen
alte Kathode geputzt			
0,009 pos.	0,450 pos.	0,009 neg.	0,031 neg.
	beständig		
	0,453 pos.	0,009 neg.	
nach kurzem Schluss		= 0	
0,009 neg.	0,028 pos.	< 0,005 pos.	
	0,024 —	0,024 > 0,013	
	0,039 —	0,056 > 0,026	
	0,027 —	0,043 > 0,023	
			0,023
nach längerem Schluss			
= 0	0,289 pos.	0,039 neg.	0,034 neg.
	< 0,378 —	0,006 > 0,002 neg.	
	0,475 —	0,019 pos.	0,069 neg.
Andere Kathode			
= 0	0,408 pos.	0,017 pos.	0,007 neg.
		0,012 neg.	0,007 neg.
		0,030 neg.	
		0,033 —	
		0,025 —	
	0,344 pos.	0,041 —	0,017 neg.
			0,051 neg.
			> = 0.
Dasselbe bei grösserer Anode.			
0,021 neg.	0,358 pos.		0,037 neg.
0,010 pos.			
			0,033 neg.
			0,055 neg.
			0,057 neg.

Wir ersehen hieraus Folgendes: Die Eisenkathode zeigt nach kurzem Stromschluss zuerst = Null oder schwache Positivität, wird bei Strom positiv = 0,3 bis 0,4; bei Oeffnung negativ, abnehmend. Bei langem Stromschluss ist sie positiv wachsend = 0,392. Neues Abputzen erhöht die Positivität, z. B. von 0,327 auf 0,451.

Nach Stromschluss zeigt die Kathode offen durchschnittlich 0,054 negativ an; es kommen jedoch auch höhere Werte vor. Nach besonders langem Stromschluss sind die Werte schwankend innerhalb der Grenzen 0,011 und 0,078 neg. Vergrösserung der Anode verstärkt die Negativität wenig.

Zu erwähnen habe ich, dass das Passivwerden der Anode den Strom unterbricht; es ist daher erklärlich, warum ich in diesem Falle Aehnliches wie

bei offener Kette erhielt; es zeigt sich, dass dann die Positivität verschwindet und die Negativität zum Vorschein kommt.

In derselben Weise erhielt ich

nicht passiv	offen
0,133 pos.	0,044 neg.

Wandte ich zwei Grove und kurzen Schluss an, so erhielt ich:

für kurze Ausschläge von	offen:
0,399 pos.	0,048 neg.
0,421 —	0,065 —
	0,082 —
0,412 —	0,071 —
	0,065 —
	0,065 —

Dies zeigt, dass die Negativität bei grösserer Spannung leichter eintritt. Stahl ergab Aehnliches:

vorher	nicht passiv	passiv	offen
0,005 pos.	kurzer Schluss		
	0,050 pos.		0,003 pos.
	langer Schluss		0,002 —
	0,429 pos.		
	0,441 —		
	0,463 —		0,061 neg.
= 0	nach kurzem Schluss	0	
		0,005 <	0,044 neg.
		0,016;	0,018 neg.
		<	0,046 neg.
	langer Schluss		0,010 —
	0,363 pos.		
		0,010 neg.	
		< 0,029 neg.	
			0,018 neg.
		0,007 neg.	
		< 0,016 neg.	0,025 neg.
	0,375 pos.		
	0,381 —		0,041 neg.
0,014 neg.	0,429 pos.		0,033 —
	0,462 —		
	0,462 —		0,032 neg.
		0,046 pos.	
		> = 0	0,022 neg.
		< 0,002 neg.	0,013 neg.
		0,001 neg.	
			> 0,009 neg.

Das Wesentliche ist dasselbe wie früher; der Stahl ist nach kurzem Schluss negativ, jedoch nicht sogleich in voller Stärke, anfangs z. B. 0,005, durchschnittlich ist er 0,045 neg: Auch er ist nach langem Schluss schwankend, z. B. von 0,018 bis 0,041 neg. Bei passiver Anode findet ein ähnlicher Uebergang vom Positiven zum Negativen statt wie beim Eisen. Die Positivität beträgt 0,435, wie beim Eisen.

Um zu zeigen, dass auch hier der Grund für diese besprochene Erscheinung nicht der Kohlenstoffgehalt ist, führe ich Versuche mit Elektrolyteisen an. Dieses habe ich in Gestalt der in Chlorid überzogenen Stahldrähte und eines ebensolchen Kupferdrahtes angewandt.

Elektrolyteisenkathode in Schwefelsäure:

Auf Kupfer:

vorher	nicht passiv	passiv	offen
0,016	Σ 0,206 pos.	0,006 pos.	
		0,016 pos.	Σ 0,007 neg.
	Max. = 0,213 —	0,003 —	
	Min. = 0,200 —	0,002 —	

Auf Stahl (: 1 Grove = 1,817 Volt:)

0,000	0,345	nach kurzem Schluss = 0	
			0,014 neg.
			0,016 pos.
			0,002 pos.
			0,013 pos.
		0,031 pos.	
		0,013 —	0,019 pos.

andere Kathode (: 1 Grove = 1,759 Volt:)

= 0	0,448	nach kurzem Schluss = 0	
			0,021 neg.
			< 0,028 neg.
			< 0,038 neg.

Mir fiel auf, dass die Negativität viel schwerer eintrat als beim gewöhnlichen Eisen oder Stahl; ich nahm daher eine allmähliche Ausbildung derselben an und fand dies durch folgende Werte bestätigt (: 1 Grove = 1,820 Volt:)

nicht passiv	offen
0,343 pos.	etwas positiv
	dann 0,008 neg. > = 0
	erst pos. dann 0,008 neg.
	0,021 neg.
	Nach mehreren Minuten Strom
	0,031 neg.
	Nach weiteren Minuten 0,040 neg.
	do. Max. 0,048 neg.

Hier kann man die Steigerung ganz deutlich wahrnehmen.

Eisen aus Böttger'scher Lösung gab (1 Grove = 2 Volt)

Strom	offen
0,377 pos.	= 0
	= 0
	= 0,003 neg.
0,497 pos.	0,003 neg.
	0,027 —
	0,002 pos.
	0,010 neg.
	0,001 —
länger offen	0,075 neg.
	0,042 —
	0,003 pos.
nach neuem Strom	= 0
	= 0
	= 0,006 neg.

Hier zeigt sich auch ein Anwachsen der Negativität; da ich jedoch den Strom nur kurze Zeit wirken liess, habe ich den constanten Endwert nicht erreicht.

Es ergiebt sich: Sämmtliches untersuchte Eisen wird als Kathode nach genügend langem Stromschluss bei Oeffnung desselben negativ.

Aus einem Versuche in Kalilauge folgt wieder, wie bei der Anode, ein etwas anderes Verhalten des Eisens in demselben als in Schwefelsäure, nämlich ein Vorherrschen der Positivität.

Schmiedeeisen in KOH (spec. Gew. = 1,063)

Strom	offen
0,405 pos.	
0,343 —	
0,289 —	
0,354 —	
0,275	0,197 pos.
	0,088 —
	0,030 —
	0,011 neg.
0,580 pos.	
0,570 —	
0,664 —	
0,595 —	
0,503 beständig	
0,532 pos.	
0,486 —	0,079 pos.

Wischte ich hier den Vergleichsstab ab, so wurde er 0,018 pos.; rieb ich ihn mit Schmirgelpapier, so gab er

0,202 pos.

0,132 pos. etc. > >

analog dem Früheren bei der Anode.

Die gewöhnliche Polarisation ist hier sehr beständig und geht nur langsam durch Null ins Negative.

Zum Vergleich stelle ich, da das reine Eisen zu schwankende Werte liefert, nur für Schmiedeeisen und Stahl bestimmte Werte als Mittel der Beobachtungen auf:

	gewöhnliche Polarisation	Passivität	offen
	Schmiedeeisen		
Anode	0,23 neg.	1,81 neg.	= 0
Kathode	0,39 pos.	0,02 neg.	0,054 neg.
	Stahl		
Anode	0,27 neg.	1,75 neg.	0,011 neg.
Kathode	0,44 pos.	0,01 neg.	0,045 neg.

Das Ergebnis ist für Eisen:

Anode:

1) Eisen (: Schmiedeeisen, Stahl und reines:) wird bei Polarisation
   a, gewöhnlich polarisiert,
   b, passiv (nicht gewöhnlich polarisiert:)
2) Die Passivität tritt plötzlich ein.
3) Nach Oeffnung ist das Eisen ziemlich unpolarisiert.
4) Die Stärke der Passivität hängt von der Spannung und von der Beschaffenheit des Eisens ab.

Kathode:

1) Eisen wird gewöhnlich polarisiert.
2) Nach Oeffnung merklich negativ.
3) Die Stärke der gewöhnlichen Polarisation hängt von der Beschaffenheit des Eisens ab, die der Negativität von der Dauer der Wirkung des Stromes.

Auf dieser Grundlage kann ich nunmehr aussprechen: Die anomale Polarisation ist eine Eigenschaft der Eisenkathode.

Ueber die Erklärung dieser Erscheinung lässt sich jedoch nichts Bestimmtes sagen. Wir kennen keinen Fall, in dem eine Polarisation durch Wasserstoff negativ wirkte, und doch ist dieser es, der die ‚positive Polarisation' bedingt.

Dies geht aus Folgendem hervor:

1) Es ist eine starke Wasserstoffentwickelung nötig, bevor das Eisen negativ wird.
2) Das Eisen entwickelt als Kathode (: Schönbein, Pogg. Ann. 37) nie gleich, sondern erst nach einiger Zeit Wasserstoff, absorbiert also solchen.

Als möglich erscheint die Annahme, dass der Wasserstoff beim Eisen zwei auch nach der Ansicht Wiedemanns (: Elektr.-Lehre) zugleich vorhandene Polarisationen hervorbringt: die gewöhnliche als H_2 und eine aussergewöhnliche als H, indem also der Wasserstoff nicht nur wie in jenem Fall in einer Molekularverbindung auftritt, sondern auch in einer allerdings unbeständigen, eigentlich chemischen Verbindung.

Dass diese Annahme nicht ungerechtfertigt ist, zeigt folgende analoge Erscheinung. Grove hat (: Pogg. Ann. 63 :) beobachtet, dass Kupfer als Anode unter Umständen Sauerstoff absorbiert und dann explosionsartig in Kupferoxyd übergeht, es besitzt also die Eigenschaft, sich nicht nur gewöhnlich, sondern auch in ganz besonderer Weise mit dem Jon zu polarisieren, beziehungsweise zu verbinden.

Durch jene Voraussetzung aber, dass beide Arten der Polarisation möglich und zugleich vorhanden sind, erklärt sich Alles:

1) Da nur ein kleiner Teil des Wasserstoffes als H sich bindet, dass die Negativität zu ihrer Bildung einiger Zeit bedarf.
2) Da der gewöhnlich als H_2 angelagerte Wasserstoff in seiner Wirkung durch Bewegen der Elektrode, entfernen der Gasblasen behindert wird, dass jenes die Negativität verstärkt.
3) Da beide Polarisationen zugleich auftreten, die Unbeständigkeit, der Wechsel in der Wirkung.

Endlich habe ich aber einen Controlversuch anzuführen, der die Annahme noch mehr unterstützt, weil er anders nicht leicht erklärt werden kann.

Bei einer negativen Kathode wirkte entgegengesetzter Stromschluss im Allgemeinen schwächend auf die Negativität. Schloss ich dagegen den Strom unmittelbar nach der Polarisation nur momentan entgegengesetzt, so war der Ausschlag grösser, als ohnedies, bis über 0,07 Volt. Die erste Einwirkung dieses Stromes ist eine Entfernung des H_2, die längere auch die des H.

Alles zuletzt gesagte ist Hypothese, widerspricht sich aber nirgends.

Die Erscheinung der Polarisation ist am Eisen durch das Vorige dargelegt; wie sich dieselbe nun beim Zink verhält, an dem Dubois-Reymond die anomale Polarisation ebenfalls beobachtete, zeigte eine Reihe von Versuchen.

Am Galvanometer liess sich dieselbe mit amalg: Zink in Wasser sehr leicht wahrnehmen, bei unamalg: in $ZnSO_4$ nur, wenn dies Säure enthielt, und auch dann sehr unregelmässig.

Am Elektrometer erhielt ich folgende Mittelwerte. Ich benutzte Zinkdraht und eine reine Zinksulfatlösung mit 3 % Schwefelsäure (: vom spec. Gew. 1,773 :).

Die Anode wurde durch Strom allmählich negativ, bei 0,144 Volt erfolgte ein Ruck und ein Anwachsen, auf maximal 0,634, durchschnittlich 0,626, in in anderen Fällen 0,560 oder nur 0,517. Ein Widerstand war ohne Einfluss.

Bei Stromöffnung wurde die Polarisation schnell nahezu Null und dann in einem Falle 0,027 pos. sonst ziemlich constant 0,035 neg.

Die Kathode erst positiv = 0,026
bis 0,058
dann 0,037 neg.
bei Oeffnung stärker 0,063 neg.
plötzlich 0,050 pos.
nach Herausheben 0,073 neg.
dann wieder 0,036 pos.
bei Bewegung 0,073 neg.

Die hohen Werte der Negativität der Anode wurden in einem anderen Versuch noch übertroffen; dieselben traten ruckweise ein und stiegen auf nahe 1 Volt.

Eine zweite Kathode aber mit ähnlichen Eigenschaften zu finden gelang mir nicht mehr; alle waren positiv, obgleich ich auch Lösungen anwandte, die nicht nur Schwefelsäure, sondern auch $FeSO_4$ enthielten.

Reine Zinkstangen wurden weder als Anode so stark, noch als Kathode überhaupt negativ.

Anode in reinem Zinkvitriol (1 Grove = 2)

1) rein: Polarisation = 0, = 0
2) + 3% H_2SO_4 (: 1,773 :) 0,058 neg.
0,055 —
offen langsam > >, doch nicht = 0
sondern offen = 0,019 neg.
3) + 1% $FeSO_4$ (conc.) 0,063 neg.
0,052 —
offen = 0

Kathode in $ZnSO_4$

1) rein: 0,133 pos.; ohne Strom; 0,113 pos. > = 0
2) + 3% H_2SO_4 (1,773) 0,012; ohne Strom; 0,015 pos.

Nach dem Mitgeteilten schreibe ich mit Dubois-Reymond die anomale Polarisation und ebenso die Passivitätserscheinung am Zink einem Eisengehalt zu.

Das durch die vorliegenden Untersuchungen Gefundene lässt sich einheitlich in folgender Weise zusammenfassen. Hierbei lasse ich jede Hypothese ausser Acht.

Das Eisen besitzt die Eigenschaft, obgleich sehr leicht oxydierbar, gerade bei den günstigsten Oxydationsbedingungen unangegriffen zu bleiben. Die chemisch veränderte Wirkung entspricht hierbei im Zustande der Passivität einer galvanischen. Je nach den verschiedenen Bedingungen, welche durch die Beschaffenheit des Eisens und bei der Polarisation durch die Elektrolyte und die Spannung gegeben sind, ist aber jene galvanische Wirkung verchieden. Dies beweist, dass wir es, obgleich immer mit derselben Art der Erscheinung, icht immer mit genau demselben Zustande zu thun haben, dass also die

Passivität verschiedene Grade haben kann. Dieselbe ist lediglich an die notwendigen Bedingungen ihrer Bildung geknüpft und hinterlässt das Eisen nach Aufhören dieser Bedingungen im früheren Zustande. Entsprechend diesem Verhalten gegen die Wirkung des Sauerstoffes ist jenes bei starker Wasserstoffpolarisation; ausser der gewöhnlichen und selbstverständlichen Erscheinung durch Wasserstoff positiv zu werden besitzt das Eisen auch die Eigenschaft, gerade nach starker und unter starker Spannung stattfindender Wasserstoffentwickelung negativ zu sein, eine Wirkung, die aber erst nach Verschwinden der gewöhnlichen Polarisation eintritt. Gemeinsam ist beiden Erscheinungen, dass die Veränderung keine bleibende ist. —